

84-033996/06 SHOWA DENKO KK	E34 G04 M14	SHOW 24.06.82 *J5 8224-187-A	E(31-H5, 33-E, 33-G, 35-Q) G(4-B1) M(14-F2)	2
24.06.82-JP-107548 (26.12.83) C23f-11/18 Corrosion inhibited aq absorbent used in refrigerator - contains lithium hydroxide and bromide and alkali metal molybdate and nitrate and/or nitrite as corrosion inhibitor				
C84-014430	<p>The absorbent contains Li hydroxide and Li bromide as major components, and alkali metal salt of molybdic acid and alkali metal salt of nitric or nitrous acid as the corrosion inhibitors.</p> <p>Concns. are pref Li hydroxide 0.01-0.30 wt.%, Li bromide 53-55 wt.%, alkali metal salt of molybdic acid 0.001-0.05 wt.% and alkali metal salt of nitric a nitrous acid are pref. 0.01-0.1 wt.% and 0.001-0.05 wt.% respectively.</p> <p>The aq. absorbent shows a low corrosive effect to soft steel Cu and brass etc., and is suitable for use in an absorption type refrigerator. (3pp Dwg.No.0/0)</p>			

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-224187

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 F 11/18

識別記号

庁内整理番号  
7128-4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 防蝕性臭化リチウム組成物

大宮市中野林892-17

⑮ 特 願 昭57-107548

⑯ 発 明 者 鈴木昇

川崎市川崎区桜本1-2-20

⑰ 出 願 昭57(1982)6月24日

⑯ 発 明 者 下平三郎

京市南光台2-13-32

⑱ 発 明 者 長谷川淳

秩父市下影森220

⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 発 明 者 沢田喜充

東京都大田区東矢口1-4-8  
-302

⑳ 代 理 人 弁理士 菊地精一

㉑ 発 明 者 宮沢靖夫

明 細 書

㉒ 発明の名称

防蝕性臭化リチウム組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液とモリブデン酸のアルカリ金属塩と硝酸のアルカリ金属塩もしくは亜硝酸のアルカリ金属塩とからなる防蝕性臭化リチウム組成物
- (2) モリブデン酸のアルカリ金属塩が水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液に対して0.01~0.05重量%である特許請求の範囲第1項記載の防蝕性臭化リチウム組成物
- (3) 硝酸のアルカリ金属塩が水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液に対して0.01~0.1重量%である特許請求の範囲第1もしくは第2項記載の防蝕性臭化リチウム組成物
- (4) 亜硝酸のアルカリ金属塩が水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液に対して0.001~0.05重量%である特許請求の範囲第1もし

くは第2項記載の防蝕性臭化リチウム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液組成物、特に吸収式冷凍機等に用いられる水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液の金属腐蝕性を効果的に抑止する添加物と水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液とよりなる新規な防蝕性臭化リチウム組成物に関する。

臭化リチウム水溶液は軟鋼、銅、黄銅等に対する腐蝕性を持つことは良く知られており、これら金属材料が吸収式冷凍機に用いられ、その吸収液として臭化リチウム水溶液が使用される場合はその腐蝕抑止剤として各種のものが提案され、そのうちいくつかのものは実際の使用に供されている。例えばモリブデン酸リチウム、クロム酸リチウム、硝酸リチウム等の硝酸塩、リン酸リチウム、ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、タンタステン酸リチウム、バナジン酸リチウム、チオシアン酸リチウム、ケイ弗化リチウム、亜硝酸リチウム、ジフェニルグアニジン、メルカプトベンゾチアゾー

ル、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールとモリブデン酸塩、アルカノールアミンもしくは硝酸塩との混合物の他、水酸化リチウムとモリブデン酸リチウム、クロム酸リチウム、硝酸リチウム、との混合物等が例挙される。

しかし従来のこれらの添加剤は臭化リチウム水溶液の全面腐蝕防止の点では効果があるものの、種々の欠点を有している。例えば、クロム酸塩、モリブデン酸塩、硝酸塩、亜硝酸リチウム等は隙間腐蝕現象を起こす他それ自体還元されて消耗がはげしいので管理が煩雑であり、ベンゾトリアゾールは臭化リチウム水溶液への溶解性に難があり、ベンゾトリアゾール又はその誘導体とモリブデン酸塩と水酸化リチウムとの混合物を添加した場合は、高温での防蝕性に欠ける。水酸化リチウム単独の添加も防蝕性は不充分である。

本発明者等はこれらの欠点を解決すべく検討した結果、水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液とモリブデン酸のアルカリ金属塩と硝酸のアルカリ金属塩もしくは亜硝酸のアルカリ金属塩とから

化リチウム水溶液に対して微量に過ぎずは効果は期待できなく少なくとも0.001重量%であることが好ましい。また逆に多すぎる場合は隙間腐蝕を促進する傾向にあり、0.05重量%を越えないことが好ましい。

更に他の構成成分としての硝酸のアルカリ金属塩もしくは亜硝酸のアルカリ金属塩は共に特にナトリウム塩、カリウム塩がその使いやすさの点で秀れている。また濃度については、水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液に対して硝酸塩の場合0.01重量%以下、亜硝酸塩の場合0.001重量%以下では効果が薄く、硝酸塩の場合0.1重量%、亜硝酸塩の場合0.05重量%を越えると、共に隙間腐蝕を逆に促進する傾向にある。

各構成成分の夫々の好ましい範囲は上記の通りであるが、腐蝕抑止効果の点で特に効果な範囲は、モリブデン酸のアルカリ金属塩は0.005～0.05重量%、硝酸のアルカリ金属塩は0.01～0.06重量%、亜硝酸のアルカリ金属塩は0.002～0.02重量%である。

なる組成物が全面腐蝕防止効果を飛躍的に向上させること更に水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液に対して前記モリブデン酸のアルカリ金属塩が0.001～0.05重量%、硝酸のアルカリ金属塩が0.01～0.1重量%、亜硝酸のアルカリ金属塩が0.001～0.05重量%である場合が特に秀れていることを見出し本発明を完成した。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係る組成物を構成する水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液は通常用いられている53ないし55重量%臭化リチウム水溶液に水酸化リチウムが加えられ0.01～0.3重量%の水酸化リチウム濃度に調整される。

また、他の構成成分のモリブデン酸のアルカリ金属塩は少なくとも常温ないし40℃近辺で水酸化リチウム含有臭化リチウム水溶液に溶解性があるので吸収液の商品としての流通時の取り扱い易さの点で便利である。

モリブデン酸のアルカリ金属塩の濃度は特に限定されるものではないが、水酸化リチウム含有臭

化リチウムにおける水酸化リチウム含有の効果は臭化リチウムのみの場合に比べて秀れていることは従来から知られている通りであるが、本発明においては前記のごとく臭化リチウム53～55重量%、水酸化リチウム0.01～0.3重量%からなる水溶液が用いられている。

次に本発明に係る組成物を用いた実施例について説明する。

実施例 1～10、比較例 1～4

実施の効果は、腐蝕減量及び隙間腐蝕の有無の測定により判断した。

これらの具体的測定方法について説明する。

腐蝕減量は水酸化リチウムを0.1重量%、臭化リチウムを55重量%含有する水溶液にモリブデン酸及び硝酸もしくは亜硝酸の夫々のアルカリ金属塩を添加した水溶液を水蒸気コンデンサーに加熱用フラスコに入れ(たて)5.0cm×(よこ)3.0cm×(厚み)0.2cmの23.2gのSS41材で、吊り下げ用孔を持つ平板をエメリー紙でよく研磨し、注脱脂処理をした2枚を隔離して吊り下げ、

第 1 表

		添 加 剤		効 果	
		名 称	添 加 量(1) (wt%)	腐蝕減量 (mg)	隙間腐蝕 (有、やや有、無)
実 施 例	1	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0.005	17	やや有
		$\text{NaNO}_3$	0.05		
	2	$\text{K}_2\text{MoO}_4$	0.005	8	"
		$\text{NaNO}_3$	0.01		
	3	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0.02	15	"
		$\text{LiNO}_3$	0.01		
	4	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	0.02	9	"
		$\text{NaNO}_3$	0.03		
	5	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	0.05	6	"
		$\text{KNO}_3$	0.05		
例	6	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0.005	8	"
		$\text{NaNO}_2$	0.02		
	7	$\text{K}_2\text{MoO}_4$	0.005	3	"
		$\text{NaNO}_2$	0.01		
	8	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	0.02	7	"
		$\text{KNO}_2$	0.002		

1000時間の煮沸処理をし、その重量減により判断した。

また隙間腐蝕の発生の有無は、前記腐蝕減量測定に供したものと同組成の水溶液を、同様のフラスコに入れ、(たて)3.0cm×(よこ)2.0cm×(厚み)0.2cmのSS41材平板でエメリー紙でよく研磨し、脱脂処理をしたものにシリコンゴム製輪ゴム(巾0.5cm、折り径1.5cm)をよこ方向に2本掛けたものを浸漬し1000時間煮沸処理をして後、輪ゴムで被覆されていた部分の表面腐蝕の発生の有無により判定した。

第1表には水溶液組成と、測定した本発明の効果を示した。

以上の結果から明らかなごとく本発明の組成物は臭化リチウム水溶液の防蝕性に非常に効果的であることがわかる。

特許出願人 昭和電工株式会社  
代理人 弁理士 菊地 精一

		添 加 剤		効 果	
		名 称	添 加 量(1) (wt%)	腐蝕減量 (mg)	隙間腐蝕 (有、やや有、無)
実 施 例	9	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	0.02	6	やや有
		$\text{NaNO}_2$	0.005		
	10	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	0.05	4	"
		$\text{KNO}_2$	0.01		
比 較 例	1	—	—	1184	有
	2	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	0.017	41	"
		$\text{LiOH}$	0.14		
	3	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	0.20	34	"
		$\text{LiOH}$	0.03		
	4	$\text{LiNO}_3$	0.04	72	"
		$\text{LiOH}$	0.20		

(\*) 実施例では55重量%LiBr水溶液にLiOHを0.1重量%添加した水溶液に対する添加量、比較例では55重量%LiBr水溶液に対する添加量。